

DOCKET NO.: 264737US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Andreas WOELFERT, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08108

INTERNATIONAL FILING DATE: July 24, 2003

FOR: GAS-PHASE PHOSGENATION AT MODERATE PRESSURES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

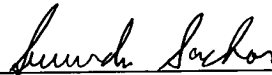
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Germany**APPLICATION NO**
102 38 995.0**DAY/MONTH/YEAR**
20 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08108. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

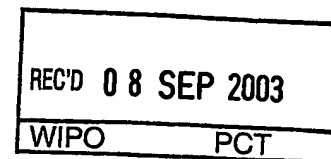
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 LUDWIGSHAFEN
Germany

Date of mailing (day/month/year) 15 September 2003 (15.09.03)	
Applicant's or agent's file reference 0000053861	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP03/08108	International filing date (day/month/year) 24 July 2003 (24.07.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 20 August 2002 (20.08.02) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
20 Augu 2002 (20.08.02) ✓	102 38 995.0 ✓	DE	08 Sept 2003 (08.09.03) ✓

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.75	Authorized officer Silvie STENDER Telephone No. (41-22) 338 9926
--	--



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 38 995.0

Anmeldetag: 20. August 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Gasphasenphosgenierung bei moderaten Drücken

IPC: C 07 C, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase,
5 dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Reaktionsraum durchgeführt wird, wobei der Druck in diesem Reaktionsraum mehr als 3 bar und weniger als 20 bar beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Temperatur im Reaktionsraum so gewählt wird, dass sie unterhalb der Siedetemperatur des eingesetzten Diamins, bezogen auf die im Reaktionsraum herrschenden Druckverhältnisse, liegt.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass neben Diamin und Phosgen zusätzlich ein Inertmedium dem Reaktionsraum zugeführt wird, wobei eine Inertmediumskonzentration von mehr als 25 mol/m³ am Austritt aus dem Reaktionsraum vorliegt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktionsgas am Austritt aus dem Reaktionsraum eine Konzentration an Phosgen von mehr als 25 mol/m³ vorliegt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Verfahren um ein kontinuierliches Verfahren handelt.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einer Produktionsanlage durchgeführt wird, wobei der Phosgen-Hold-Up im Reaktionsraum zur Umsetzung des aromatischen Diamins mit Phosgen der Anlage weniger als 100 kg beträgt.
- 35 7. Produktionsanlage zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase bei einem Druck von mehr als 3 und weniger als 20 bar, wobei die Produktionsanlage ein Verhältnis von Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up von mehr als 3200 [Tonnen Diisocyanat pro Jahr/Kilogramm Phosgen] aufweist.
- 40 8. Produktionsanlagen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Produktionskapazität mehr als 50000 Tonnen Diisocyanat pro Jahr beträgt.
- 45

Gasphasenphosgenierung bei moderaten Drücken

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase, wobei die Reaktion in einem Reaktionsraum bei moderaten Drücken durchgeführt wird, d.h. der Druck in diesem Reaktions-
10 raum beträgt mehr als 3 bar und weniger als 20 bar.

Die Herstellung von organischen Isocyanaten aus den entsprechenden Aminen durch Phosgenierung in der Gasphase ist allgemein bekannt. Während die Phosgenierung von aliphatischen
15 Aminen in der Gasphase bereits hinlänglich beschrieben ist, ist die großtechnische Phosgenierung von aromatischen Aminen in der Gasphase bisher noch nicht verwirklicht. Insbesondere treten hier Probleme durch Bildung von Feststoffen auf, welche die Misch- und Reaktionsvorrichtungen verstopfen und die Ausbeute vermindern.
20 Außerdem ist bekannt, dass wegen der aromatischen Ringstruktur die Reaktivität von aromatischen Aminen mit Phosgen geringer ist, was zu schlechteren Raumzeitausbeuten führt.

Zur Verringerung dieser Probleme wurden mehrere Möglichkeiten
25 vorgeschlagen. EP-A-570 799 beschreibt eine kontinuierliche Gasphasenphosgenierung für aromatische Amine, wobei die Umsetzung bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des verwendeten Diamins erfolgt und die Vermischung der Reaktionspartner so eingestellt wird, dass eine mittlere Kontaktzeit von 0,5 bis
30 5 Sekunden und eine Abweichung von der mittleren Kontaktzeit von weniger als 6 % erreicht wird.

EP-A-593 334 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von aromatische Isocyanaten in der Gasphase, wobei ein Rohrreaktor
35 verwendet wird, worin eine Vermischung der Edukte ohne bewegliches Rühren durch eine Einengung der Wände erreicht wird.

EP-A-699 657 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten in der Gasphase in einem Mischreaktor,
40 wobei der Mischreaktor in zwei Zonen aufgeteilt wird, wovon die erste eine vollkommene Durchmischung der Edukte und die zweite eine kolbenartige Strömung gewährleistet.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren bereit zu stellen,
45 das eine technisch vorteilhafte Umsetzung, insbesondere im Hinblick auf eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute und ein geringes Auftreten von störenden Feststoffen, von aromatischen Diaminen mit Phosgen

in der Gasphase zu den entsprechenden Diisocyanaten gewährleistet.

Ferner war es Aufgabe der Erfindung, eine Produktionsanlage
5 bereit zu stellen, mit der das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft durchgeführt werden kann und die möglichst wenig der toxischen Substanz Phosgen enthält.

Die Aufgabe der Erfindung konnte unerwartet dadurch gelöst
10 werden, dass die Gasphasenphosgenierung bei moderaten Drücken durchgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit
15 Diaminen in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Reaktionsraum durchgeführt wird, wobei der Druck in diesem Reaktionsraum mehr als 3 bar und weniger als 20 bar beträgt.

20 Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Produktionsanlage zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase bei einem Druck zwischen mehr als 3 bar und 25 bar, wobei die Produktionsanlage ein Verhältnis von Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up von mehr
25 als 3200 [Tonnen Diisocyanat pro Jahr / Kilogramm Phosgen] aufweist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein beliebiges primäres aromatisches Diamin, das bevorzugt ohne Zersetzung in die Gas-
30 phase überführt werden kann, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Amine eingesetzt werden. Bevorzugt werden beispielsweise Methylen-di(phenylamin) (einzelne Isomere und/oder Isomerengemisch), Toluyldiamin, R,S-1-Phenylethylamin, 1-Methyl-3-phenylpropylamin, 2,6-Xylidin, Naphthyldiamin und
35 3,3'-Diaminodiphenylsulfon. Besonders vorteilhaft kann das Verfahren zur Herstellung von Methylen-di(phenylisocyanat) (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI), insbesondere für Toluylendiisocyanat, angewandt werden. Die Erfindung umfasst nicht die Gasphasenphosgenierung von aliphatischen Diaminen.

40

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein zusätzliches Inertmedium beigesetzt werden. Bei dem Inertmedium handelt es sich um ein Medium, das bei der Reaktionstemperatur gasförmig im Reaktionsraum vorliegt und nicht mit den Edukten reagiert. Das Inertmedium
45 wird im allgemeinen vor der Umsetzung mit Amin und/oder Phosgen vermischt. Beispielsweise können Stickstoff, Edelgase wie Helium oder Argon oder Aromaten wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder

3

Xylol verwendet werden. Bevorzugt wird Stickstoff als Inertmedium verwendet. Besonders bevorzugt ist Monochlorbenzol.

Im allgemeinen wird das Inertmedium in einer Menge eingesetzt,
5 so dass das molare Verhältnis Inertmedium zu Diamin mehr als 2 bis 30, bevorzugt 2,5 bis 15 beträgt. Bevorzugt wird das Inertmedium zusammen mit dem Diamin in den Reaktionsraum eingeführt.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Lösungsmittel zugegeben
10 werden. Das Lösungsmittel wird im Gegensatz zum Inertmedium im allgemeinen erst nach der Umsetzung der Edukte im Reaktionsraum, d.h. bevorzugt in der Aufarbeitungsstufe zugegeben. Bevorzugt liegt das Lösungsmittel in flüssiger Form vor. Es handelt sich bei dem Lösungsmittel um Stoffe, welche inert gegenüber den
15 Edukten und Produkten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind. Bevorzugt sollte das Lösungsmittel gute, d.h. selektive Lösungseigenschaften für das herzustellende Isocyanat aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem
20 Inertmedium und bei dem Lösungsmittel um die selbe Verbindung, besonders bevorzugt wird in diesem Fall Monochlorbenzol verwendet.

Die Umsetzung von Phosgen mit Diamin erfolgt in einem Reaktions-
25 raum, der im allgemeinen in einem Reaktor angeordnet ist, d.h. unter Reaktionsraum wird der Raum verstanden, wo die Umsetzung der Edukte erfolgt, unter Reaktor wird die technische Vorrichtung verstanden, die den Reaktionsraum enthält. Hierbei kann es sich um alle üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Reaktions-
30 räume handeln, die zur nicht katalytischen, einphasigen Gasreaktion, bevorzugt zur kontinuierlichen nicht katalytischen, einphasigen Gasreaktion, geeignet sind und die den geforderten moderaten Drücken standhalten. Geeignete Materialien für den Kontakt mit dem Reaktionsgemisch sind z.B. Metalle, wie Stahl,
35 Tantal, Silber oder Kupfer, Glas, Keramik, Emaille oder homogenen oder heterogenen Gemischen daraus. Bevorzugt werden Stahlreaktoren verwendet. Die Wände des Reaktors können glatt oder profiliert sein. Als Profile eignen sich beispielsweise Ritzen oder Wellen.

40

Es können im allgemeinen die aus dem Stand der Technik bekannten Reaktorbautypen verwendet werden. Bevorzugt verwendet werden Rohrreaktoren.

45 Ebenfalls ist es möglich im wesentlichen quaderförmige Reaktionsräume, bevorzugt Plattenreaktoren bzw. Plattenreaktionsräume zu verwenden. Ein besonders bevorzugter Plattenreaktor weist ein

Verhältnis von Breite zu Höhe von mindestens 2 : 1, bevorzugt mindestens 3 : 1, besonders bevorzugt mindestens 5 : 1 und insbesondere mindestens 10 : 1 auf. Die obere Grenze des Verhältnisses von Breite zu Höhe hängt von der gewünschten Kapazität des Reaktionsraums ab und ist prinzipiell nicht begrenzt. Technisch sinnvoll haben sich Reaktionsräume mit einem Verhältnis von Breite zu Höhe bis maximal 5000 : 1, bevorzugt 1000 : 1 erwiesen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Vermischung der Reaktanten in einer Mischeinrichtung, die sich durch eine hohe Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstromes auszeichnet. Bevorzugt werden als Mischeinrichtung eine statische Mischeinrichtung oder eine Mischdüse verwendet, die dem Reaktor vorangestellt ist. Besonders bevorzugt wird eine Mischdüse verwendet.

Die Umsetzung von Phosgen mit Diamin im Reaktionsraum erfolgt bei Absolutdrücken von mehr als 3 bar bis weniger als 20 bar, bevorzugt zwischen 3,5 bar und 15 bar, besonders bevorzugt zwischen 4 bar und 12 bar, insbesondere von 5 bis 12 bar.

Im allgemeinen ist der Druck in den Zuleitungen zur Mischvorrichtung höher, als der vorstehend angegebene Druck im Reaktor. Je nach Wahl der Mischvorrichtung fällt an dieser Druck ab. Bevorzugt ist der Druck in den Zuleitungen um 20 bis 1000 mbar, besonders bevorzugt von 30 bis 200 mbar höher als im Reaktionsraum.

Im allgemeinen ist der Druck in der Aufarbeitungsvorrichtung niedriger als im Reaktionsraum. Bevorzugt ist der Druck um 50 bis 500 mbar, besonders bevorzugt 80 bis 150 mbar, niedriger als im Reaktionsraum.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Umsetzung von Phosgen mit Diamin in der Gasphase. Unter Umsetzung in der Gasphase ist zu verstehen, dass die Eduktströme im gasförmigen Zustand miteinander reagieren.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Temperatur im Reaktionsraum so gewählt wird, dass sie unterhalb der Siedetemperatur des eingesetzten Diamins, bezogen auf die im Reaktionsraum herrschenden Druckverhältnisse, liegt. Je nach eingesetztem Amin und eingestellten Druck ergibt sich üblicherweise eine vorteilhafte Temperatur im Reaktionsraum von mehr als 200°C bis weniger als 600°C, bevorzugt von 280°C bis 400°C.

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, die Ströme der Reaktanten vor dem Vermischen vorzuwärmen, üblicherweise auf Temperaturen von 100 bis 600°C, bevorzugt von 200 bis 400°C.

5

Die mittlere Kontaktzeit des Umsetzungsgemisches im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 Sekunden und weniger als 5 Sekunden, bevorzugt von mehr als 0,5 Sekunden bis weniger als 3 Sekunden, besonders bevorzugt von mehr als

- 10 0,6 Sekunden bis weniger als 1,5 Sekunden. Unter mittlerer Kontaktzeit wird die Zeitspanne vom Beginn der Vermischung der Edukte bis zum Verlassen des Reaktionsraumes verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Abmessungen des

- 15 Reaktionsraums und die Strömungsgeschwindigkeiten so bemessen, dass eine turbulente Strömung, d.h. eine Strömung mit einer Reynolds-Zahl von mindestens 2300, bevorzugt mindestens 2700, vorliegt, wobei die Reynolds-Zahl mit dem hydraulischen Durchmesser des Reaktionsraumes gebildet wird. Bevorzugt durchlaufen
20 die gasförmigen Reaktionspartner den Reaktionsraum mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 bis 180 Meter/Sekunde, bevorzugt von 10 bis 100 Meter/Sekunde. Durch die turbulente Strömung werden eine enge Verweilzeit und eine gute Vermischung erreicht. Maßnahmen, wie beispielsweise die in EP-A-593 334 beschriebene
25 Verengung, die zudem verstopfungsanfällig ist, sind nicht notwendig.

Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt üblicherweise das molare Verhältnis von Phosgen zu eingesetztem Diamin beträgt im

- 30 allgemeinen 2 : 1 bis 30 : 1, bevorzugt 2,5 : 1 bis 20 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 15 : 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Umsetzungsbedingungen so gewählt, dass das Reaktionsgas am Austritt aus dem

- 35 Reaktionsraum eine Phosgenkonzentration von mehr als 25 mol/m³, bevorzugt von 30 bis 50 mol/m³, aufweist. Weiterhin liegt am Austritt aus dem Reaktionsraum im allgemeinen eine Inertmediumpkonzentration von mehr als 25 mol/m³, bevorzugt von 30 bis 100 mol/m³ vor.

40

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Umsetzungsbedingungen so gewählt, dass das Reaktionsgas am Austritt aus dem Reaktionsraum eine Phosgenkonzentration von mehr als 25 mol/m³, insbesondere von 30 bis 50 mol/m³, und zugleich

- 45 eine Inertmediumpkonzentration von mehr als 25 mol/m³, insbesondere von 30 bis 100 mol/m³, besitzt.

Das Reaktionsvolumen wird üblicherweise über seine Außenfläche temperiert. Um Produktionsanlagen mit hoher Anlagenkapazität zu bauen, können mehrere Reaktorrohre parallel geschaltet werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt einstufig durchgeführt. Darunter ist zu verstehen, dass die Vermischung und Umsetzung der Edukte in einem Schritt und in einem Temperaturbereich, bevorzugt in dem vorstehend genannten Temperaturbereich, erfolgt. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt
- 10 kontinuierlich durchgeführt.

- Nach der Reaktion wird im allgemeinen das gasförmige Umsetzungsgemisch bevorzugt bei Temperaturen größer 150°C mit einem Lösungsmittel gewaschen. Als Lösungsmittel sind bevorzugt Kohlenwasser-
- 15 stoffe, die gegebenenfalls mit Halogenatomen substituiert sind, geeignet, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, und Toluol. Als Lösungsmittel wird besonders bevorzugt Monochlorbenzol eingesetzt. Bei der Wäsche wird das Isocyanat selektiv in die Waschlösung übergeführt. Anschließend werden das verbleibende
- 20 Gas und die erhaltene Waschlösung bevorzugt mittels Rektifikation in Isocyanat(e), Lösungsmittel, Phosgen und Chlorwasserstoff aufgetrennt. Geringe Mengen von Nebenprodukten, die im Isocyanat(e) verbleiben, können mittels zusätzlicher Rektifikation oder auch Kristallisation vom erwünschten Isocyanat(e) getrennt werden.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer Produktionsanlage durchgeführt, wobei der Phosgen-Hold-Up im Reaktionsraum zur Umsetzung von Amin mit Phosgen der Anlage weniger als 100 kg, bevorzugt weniger als
- 30 60 kg, besonders bevorzugt weniger als 40 kg beträgt. Unter Phosgen-Hold-Up im Reaktionsraum zur Umsetzung von Amin mit Phosgen ist hierbei die bei Normalbetrieb im Reaktionsraum zur Umsetzung von Amin mit Phosgen enthaltene Phosgenmasse in kg zu verstehen.

- 35 Gegenstand der Erfindung ist eine Produktionsanlage, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist, d.h. eine Produktionsanlage zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gas-
- 40 phase, bevorzugt bei einem Absolutdruck im Reaktionsraum, in dem die Umsetzung stattfindet, von mehr als 3 bar und weniger als 20 bar.

- In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich hierbei
- 45 um eine Produktionsanlage, die 50000 bis 500000 Tonnen an gewünschtem Diisocyanat pro Jahr, mehr bevorzugt 100000 bis

7

300000 Tonnen Diisocyanat pro Jahr und besonders bevorzugt 150000 bis 250000 Tonnen Diisocyanat pro Jahr produziert.

Die erfindungsgemäße Produktionsanlage enthält Vorlagen-
5 vorrichtungen für Diamin und Phosgen, eine Mischvorrichtung,
einen oder mehrere Reaktoren und eine Aufarbeitungsvorrichtung
und gegebenenfalls eine Reinigungsvorrichtung.

Ein Beispiel für eine erfindungsgemäße Produktionsanlage ist in
10 Figur 1 abgebildet.

In Figur 1 bedeutet:

- I Aminvorlage
- 15 II Phosgenvorlage
- III Mischeinheit
- IV Reaktor
- V Aufarbeitungsvorrichtung mit Quench
- VI Reinigungsvorrichtung
- 20 1 Zufuhr Lösungsmittel
- 2 Zufuhr Amin
- 3 Zufuhr Inertmedium
- 4 Zufuhr Phosgen
- 5 Austrag HCl und/oder Phosgen und/oder Inertmedium
- 25 6 Austrag Inertmedium und/oder Lösungsmittel
- 7 Austrag Isocyanat und/oder Lösungsmittel

In der Aminvorlage wird das Diamin zusammen mit einem Inertmedium
als Trägergas wie beispielsweise Stickstoff, in die Gasphase
30 überführt und in die Mischeinheit eingespeist. Ebenfalls wird
Phosgen aus der Phosgenvorlage in die Gasphase übergeführt und
in die Mischeinheit geleitet. Nach dem Vermischen in der Misch-
einheit, die beispielsweise aus einer Düse oder einem statischen
Mischer bestehen kann, wird das gasförmige Gemisch aus Phosgen,
35 Amin und Inertmedium in den Reaktor überführt, wobei der Reaktor
den Reaktionsraum enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Reaktor aus
einem Bündel an Reaktoren. In einer möglichen Ausführungsform
40 muss es sich bei der Mischeinheit nicht um eine eigenständige
Vorrichtung handeln, vielmehr kann es vorteilhaft sein, die
Mischeinheit in den Reaktor zu integrieren. Ein Beispiel einer
integrierten Einheit aus Mischeinheit und Reaktor stellt ein
Rohrreaktor mit angeflanschten Düsen dar.

- Nachdem das Reaktionsgemisch im Reaktionsraum umgesetzt wurde, gelangt es in die Aufarbeitungsvorrichtung mit Quench. Bevorzugt handelt es sich hier um einen sogenannten Waschturm, wobei aus dem gasförmigen Gemisch das gebildete Isocyanat durch Kondensation in einem inerten Lösungsmittel abgetrennt wird, während überschüssiges Phosgen, Chlorwasserstoff und gegebenenfalls das Inertmedium die Aufarbeitungsvorrichtung gasförmig durchlaufen. Als inertes Lösungsmittel sind bevorzugt Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls mit Halogenatomen substituiert sind, geeignet, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, und Toluol. Besonders bevorzugt wird dabei die Temperatur des inerten Lösungsmittel oberhalb der Zersetzungstemperatur des zum Amin gehörigen Carbamylchlorids gehalten.
- 15 In der anschließenden optionalen Reinigungsstufe wird das Isocyanat, bevorzugt durch Destillation, vom Lösungsmittel abgetrennt. Ebenfalls kann hier noch die Abtrennung von restlichen Verunreinigungen, umfassend Chlorwasserstoff, Inertmedium und/oder Phosgen, erfolgen.
- 20 Die erfindungsgemäße Produktionsanlage ist so aufgebaut, dass das Verhältnis von Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up mehr als 3200 [Tonnen Diisocyanat pro Jahr / Kilogramm Phosgen], bevorzugt mehr als 4000, besonders bevorzugt mehr als 5000 aufweist. Die Obergrenze des Verhältnisses von maximaler Produktionskapazität zu Phosgen-Hold-Up ist im allgemeinen nicht begrenzt, es hat sich jedoch ein Wert von 20000, bevorzugt von 10000 als sinnvoll erwiesen.
- 30 Die Erfindung soll durch nachfolgende Beispiele veranschaulicht werden:
- Beispiel 1
- 35 Ein auf 320°C erwärmter Gasstrom aus Monochlorbenzol und Toluylen-diamin, der zu 74 Massenprozent aus Monochlorbenzol und zu 26 Massenprozent aus Toluylendiamin bestand, und der einen Massenstrom von 30 g/min besaß, wurde in einem 2 Meter langen Strömungsrohr von 8 mm Innendurchmesser mit einem auf 300°C vorgewärmten Phosgenstrom mit einem Massenstrom von 64 g/min bei einem Druck von 10 bar nach Vermischung in einer Mischdüse zur Reaktion gebracht. Dabei wurde die Strömungsrohrwand auf 380°C temperiert. Das Strömungsrohr verlassende Gemisch hatte eine Temperatur von 384°C und wurde in 160°C warmen Monochlorbenzol
- 45 gequenchet, um das entstandene Isocyanat aus der Gasphase auszuwaschen. Nach dem destillativen Abtrennen von Phosgenresten aus der Quenchphase wurde die Probe gaschromatographisch analysiert.

Die erreichte Toluylendiisocyanat-Ausbeute betrug ca. 99,2 %. Die Phosgenkonzentration am Austritt aus dem Strömungsrohr betrug ca. 90 mol/m³. Die Monochlorbenzolkonzentration am Austritt aus dem Strömungsrohr betrug ca. 35 mol/ m³.

5

Beispiel 2

Ein auf 380°C erwärmter Gasstrom aus Monochlorbenzol und Methylen-
di(phenylamin), der zu 84 Massenprozent aus Monochlorbenzol und
10 zu 16 Massenprozent aus Methylen-di(phenylamin) bestand, und der
einen Massenstrom von 54,4 g/min besaß, wurde in einem 1 Meter
langen Strömungsrohr von 8 mm Innendurchmesser mit einem auf 380°C
vorgewärmten Phosgenstrom mit einem Massenstrom von 44,4 g/min
bei einem Druck von 5 bar nach Vermischung in einer Mischdüse
15 zur Reaktion gebracht. Dabei wurde die Reaktorwand auf 380°C
temperiert. Das Strömungsrohr verlassende Gemisch hatte eine
Temperatur von 385°C und wurde in 160°C warmen Monochlorbenzol
gequencht, um das entstandene Isocyanat aus der Gasphase aus-
zuwaschen. Nach dem destillativen Abtrennen von Phosgenresten aus
20 der Quenchphase wurde die Probe gaschromatographisch analysiert.
Die erreichte Methylen-di(phenylisocyanat)-Ausbeute betrug ca.
99,3 %. Die Phosgenkonzentration am Austritt aus dem Strömungs-
rohr betrug ca. 33 mol/m³. Die Monochlorbenzolkonzentration am
Austritt aus dem Strömungsrohr betrug ca. 38 mol/ m³.

25

30

35

40

45

Gasphasenphosgenierung bei moderaten Drücken

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Diaminen in der Gasphase, wobei die Reaktion in einem Reaktionsraum bei moderaten Drücken durchgeführt wird, d.h. der Druck in diesem Reaktionsraum

10 beträgt mehr als 3 bar und weniger als 20 bar.

15

20

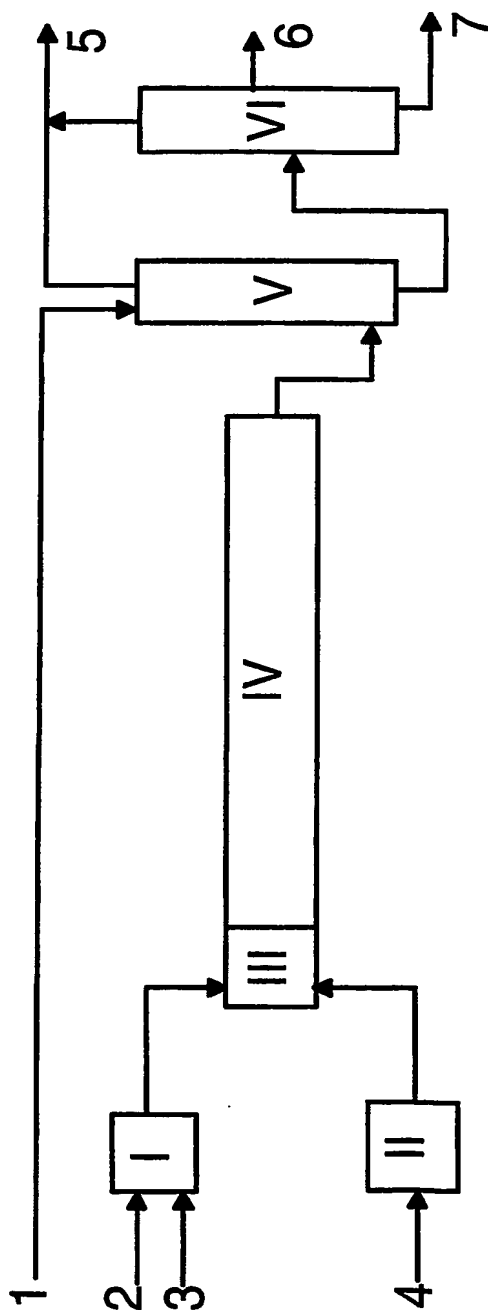
25

30

35

40

45



Figur 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.